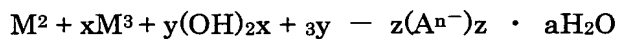


Abstract of Japanese examined patent publication No. S48-29478

NEW COMPOSITE METAL HYDROXIDE MANUFACTURING METHOD

The prior art relates to a method of manufacturing a new composite metal hydroxide represented by the general formula:



where M^{2+} is one or more ions of Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt and Pb;

M^{3+} is one or more ions of Ti, Cr, Mn, Sb, Bi, Au, group III (except B) and group VIII metal of the periodic table;

A^{n-} is any of the following: a trivalent inorganic anion A^{3-} , a tetravalent inorganic anion A^{4-} , a cluster ion of A^{3-} and A^{4-} , a cluster ion of A^{3-} , A^{4-} and divalent inorganic anion A^{2-} , and a cluster ion of A^{3-} , A^{4-} and univalent inorganic anion A^{-} ; and

"X", "Y", "Z" and "a" each meet the condition of $8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} \geq \frac{z}{x+y} > 0$, $a > 0$,

where "z" is equivalent to the total amount of A^{-} , A^{2-} , A^{3-} and A^{4-} .

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

C 01 b 13/14
B 01 d 53/02
B 01 j 11/82
C 09 k
B 01 j 1/04

15 A 0
15 F 2
15 Q 0
13(9) F 2
13(9) F 26
13(9) G 1
13(9) B 0
13(9) F 12

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)9月10日

発明の数 6

(全8頁)

2

④ 新規複合金属水酸化物の製造法

② 特 願 昭 45-122839

③ 出 願 昭 45(1970)12月30

⑦ 発 明 者 宮田茂男

高松市屋島西町306

同 玖村照彦

高松市屋島西町502

⑧ 出 願 人 協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2の5510

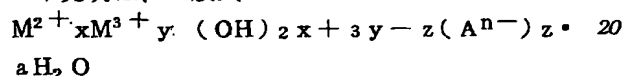
④ 代 理 人 弁理士 坂本栄一

図面の簡単な説明

第1図、2図は本発明のX線回折図であつて、
横軸はCu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)線を使用した15
場合の回折角、(20)縦軸は回折強度(カウン
ター/秒)を表わす。

発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(ここに M^{2+} はBe, Mg, Ca, Mn, Fe, Co,
Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd,
Sn, Ba, Pt, Pb のイオンの1
種または2種以上、

M^{3+} はTi, Cr, Mn, Sb, Bi, Au,
もしくは周期律表のⅢ族(但しB
を除く)、Ⅷ族金属のイオンの1
種または2種以上

A^{n-} は3価無機陰イオン A^{3-} もしく 30
は4価無機陰イオン A^{4-} または
これらの複合イオンあるいはこれ
らと2価無機陰イオン A^{2-} もし
くは1価無機陰イオン A^{-} の複合
イオンを表わす。

そしてX, Y, Z, a はそれぞれ次の条件を満足
する。

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \geq \frac{z}{x+y} > 0, a > 0$$

但し、zは A^{-} , A^{2-} , A^{3-} , および A^{4-}
の合計当量である。) 5

を有する新規な複合金属水酸化物の製法に関する
ものである。

本発明は第1表に示すX線回折を示す。

第1表 本発明物のX線回折

測定条件: Cu-K α , Ni フィルター

d Å	1/1 ₀
7.89~11.40	100
3.91~5.60	39
2.06~3.74	20
2.31	21
1.97	22
1.76	4
1.66	4
1.53	9
1.50	11

注 d Å : 面間隔

1/1₀ : 相対強度

第1表のX線回折図から本発明物と他の物質と
を区別できる。第1図に示すのが標準の回折図
である。原則として、これを基準に陰イオンの大
きさ、2価及び3価陽イオンの大きさに対応して
格子定数と層間結晶水が変化する。

しかし、実際には、陰イオンの効果が大部分で、
この大きさに対応して、C軸方向の格子定数が伸
びる。

以上のことは第1、2図から良く判るし、また
両者間の共通性からこの様なX線回折図の特徴を
持つ本発明物を容易に同定できる。

本発明物は $M^{2+}(\text{OH})_2$ と $M^{3+}(\text{OH})_3$ のオ
ール結合によつて成る層と水分子と陰イオンとよ
り成る中間層とから成る結晶性物質である。

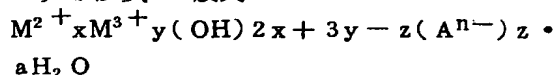
本発明の目的は、次のような有用な用途を提供
することにある。即ち、本発明物は固体塩基およ

3

び酸性を示すために、液相中または気相中の酸またはアルカリの吸着剤として使われる。更に、陰イオン交換能力があるので陰イオン交換剤として使える。次に本発明物より層間結晶水を取り除いた状態の物は、炭酸ガス、亜硫酸ガス、水分その他極性物質の吸収剤として高い能力を示し、また、ある物は窒素の吸着能力が酸素のそれより高いために、空気中の酸素と窒素を分離することができる。そして、本発明物をさらに400~700℃に焼成して成る物は、固体リン酸とかホウ酸を持つ固体酸、塩基触媒、酸化環元触媒機能を示す。

本発明物は次の様にして製造される。

すなわち、一般式



(ここに、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} 、 x 、 y 、 z および a は前記と同じ意味をあらわす)

で表わされる新規な複合金属水酸化物を製造するに際し、

(イ) 2価陽イオン M^{2+} の化合物の1種または2種以上

(ロ) 3価陽イオン M^{3+} の化合物の1種または2種以上

(ハ) 3価無機陰イオン A^{3-} の化合物、もしくは、4価無機陰イオン A^{4-} の化合物またはこれらの混合物あるいはこれらと2価無機陰イオン A^{2-} の化合物もしくは1価無機陰イオン A^{-} の化合物との混合物及び

(ニ) OH^{-} を生成し得る化合物を、

水の存在下で

$$8 > \frac{x}{y} > \frac{1}{4} \text{ となるように反応せしめる。反応}$$

は充分な攪拌の下に約350℃以下の温度で行う。反応系のPHは通常6以上が好ましい。圧力は常圧でよいが加圧下で行うことも可能である。得られた難溶性沈殿を濾過し、次に水洗して不純物を除去し、150℃以下の温度で乾燥する。本発明で用いられる2価または3価陽イオンの化合物とは、前記した金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アルコール塩、アルカリ金属アルミニウム塩、水酸化物、塩基性炭酸塩、炭酸塩、塩基性有機酸塩、酸化物等で、これらの1種または2種以上を用いることができる。

3価または4価の無機陰イオンの化合物として

4

はリン酸、ホウ酸、フェロシアン化カリ、フェリシアン化カリ、砒酸、ピロリン酸等である。また1価の無機陰イオンとしては Cl^{-} 、2価の無機陰イオンとしては CO_3^{2-} 等であつて、これらはそれぞれの化合物としてもよいが通常は陽イオン M^{2+} 、 M^{3+} の化合物の対イオンとして供給される。

OH^{-} 供給源としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはそれらの酸化物、炭酸塩、アンモニウム塩等があげられる。

M^{2+} と M^{3+} に対する A^{n-} の供給量は

$$\frac{1}{2} > \frac{z}{x+y} > \frac{1}{4} \text{ が好ましい。}$$

本発明において用いられる M^{2+} 、 M^{3+} の化合物のいずれか一方または両者が難溶性である場合は、これらのスラリーと1~4価の陰イオン溶液と、 OH^{-} を生成し得る化合物とを充分な攪拌下に60~350℃で3ないし5時間加熱反応せしめることにより目的の結晶性物質を得ることができる。えられたスラリーを濾過、水洗して乾燥する。

ここに、難溶性化合物とは塩基性炭酸塩、炭酸塩、塩基性有機酸塩、酸化物、水酸化物等である。

本発明において、 OH^{-} の供給量が当量以下の場合、 OH^{-} の供給量の減少とともに M^{2+} が水酸化物とならず母液中に残る。従つて、生成物に

おける $\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$ の比 $\frac{x}{y}$ は減少する。 OH^{-} の供給量が当量の場合および当量より多い場合には、生成

物の $\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$ の比は原料供給と殆んど一致する。陰

イオン量は理論値 $\frac{z}{x+y} = \frac{1}{4}$ をほぼ誤差範囲で

で満足する。

しかし OH^{-} の供給が大過剰となると、 OH^{-} の一部が陰イオン A^{n-} の一部とイオン交換し、生成物の陰イオン量は見かけ上理論値より少くなる。

しかしこの OH^{-} は本発明物の構造中において M^{2+} 、 M^{3+} と水酸化物を構成する OH^{-} とはことなり A^{n-} と同じ機能をもつものであるから、実際には A^{n-} 中に含めて計算すべきものである。この本質的に異なる2種の OH^{-} は通常の方法では定量し難いため前記の如き表現としたものである。ただし、 OH^{-} よりも A^{3-} 、 A^{4-}

5

の方が結合力が大きいので陰イオンが OH^- によつて完全に交換されることはない。

次に、本発明の生成物を約 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 、 300 atm 以下の高温高圧下で処理するか、あるいは反応を上記の条件で、1～5時間充分な攪拌の下に行うと生成物の結晶化度を高めることができる。

この場合は反応終了後常温常圧にかえして、オートクレーブより取り出しこれを戸過、水洗、乾燥する。

本発明の方法により得られた結晶性物質をカラムに詰めて、通常のイオン交換法により目的とする同種または異種の陰イオン溶液で交換するか、または陰イオン溶液中に結晶性物質を懸濁させイオン交換させることができる。また、本発明においては、原料として空気酸化を受け易い Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ti^{4+} 等を用いる場合または炭酸イオンを結晶性物質の構成成分としない場合には、反応を窒素ガス等の不活性雰囲気中で行うのがよい。

本発明の方法によりえられた結晶性物質 $\text{M}^2 + \text{M}^3 + y(\text{OH})_{2x+3y-z}(\text{A}^{n-})_z \cdot a\text{H}_2\text{O}$ (式中の記号は前記と同じ意味をもつ)

を層間結晶水の離脱する $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲で通常1時間から3時間加熱し結晶水の1部もしくは全部を離脱させ

一般式

$\text{M}^2 + \text{M}^3 + y(\text{OH})_{2x+3y-z}(\text{A}^{n-})_z \cdot a'\text{H}_2\text{O}$ (ただし a' は $a > a'$ もしくは $a' = 0$ を表わす。)

で表わされる物質とすることができる。この物は種々の層間隔を持ち、脱水、極性物質の吸着、空気中の N_2 と O_2 の分離等に有効である。

本発明の実施に当つては、パッチ式および連続式のいずれの方法も採用しうるが、連続式の方が再現性にすぐれ、かつ生成物の結晶化度が安定するので工業的に有利である。

この場合は、 $\text{M}^2 +$ 、 $\text{M}^3 +$ 、 A^{n-} および OH^- の水溶液または懸濁液をそれぞれ別個に用い、あるいは $\text{M}^2 +$ と $\text{M}^3 +$ の混合溶液または懸濁液を A^{n-} 、 OH^- の単独溶液または混合溶液とともに用いることができる。パッチ法で行う場合、操作の順序は種々に変更することが可能である。たとえば、 $\text{M}^2 +$ の化合物 x モルと $\text{M}^3 +$ の化合物 y

6

モルを水性媒体中で混合し、溶解または懸濁せしめた後、 A^{n-} の化合物ならびに OH^- を生成しうる化合物を加えて(前述の如く $\text{M}^2 +$ もしくは $\text{M}^3 +$ の対イオンが A^{n-} に相当するときは特に A^{n-} の化合物として供給しなくともよい場合がある)反応せしめてもよく、また $\text{M}^2 +$ の化合物 x モルを水中で、 OH^- を生成しうる化合物と反応させて $\text{M}^2 + (\text{OH})_2$ を生成させ、ついでこれに $\text{M}^3 +$ の化合物 y モル、 A^{n-} の化合物 z モルの10よび OH^- を生成しうる化合物を加えて反応せしめてもよい。反応終了後固液を分離し、水洗した後 150°C 以下で乾燥する。

次に、これらの実施状態様を以下の実施例で説明する。

15 実施例 1

硝酸アルミニウム $0.3 \text{ M}/\ell$ 、硝酸マグネシウム $0.6 \text{ M}/\ell$ の混合水溶液 300 ml とリン酸ナトリウム $0.3 \text{ M}/\ell$ の 150 ml 溶液および $2 \text{ M}/\ell$ の水酸化ナトリウム溶液とをマグネチックスターラーで攪拌され、PHメータの電極が浸つている1ℓ容ビーカーに3本のビュレットから滴下し、PHを $1.25 \sim 1.30$ に維持しながら反応させる。ビュレットからの滴下が終つて反応を終え、得られた白色沈殿を減圧戸過後、適当量の水で水洗する。これを約 80°C で24時間乾燥する。生成物の化学組成とX線回折結果を示す次の通りである。但し、化学組成は、生成物を 105°C で3時間乾燥した物について分析したものである。従つて、 H_2O の値は付着水を含まない結晶水の値を示す。また、X線回折結果は、(006)(0012)(0018)面の面間隔のみを示した。

これは、本明細書に説明した如く、この3つのX線パターンのみが、本発明物において特徴的に変化するものであるからである。

以下本例と同様に取扱つた。

化学組成

$\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24.7}[(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{CO}_3)_{0.3}]4.2\text{H}_2\text{O}$

X線回折結果

$d\text{\AA} = 7.96, 3.97, 2.59$

実施例 2

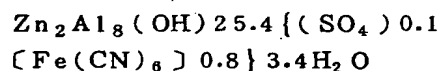
硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液(各 $0.4 \text{ M}/\ell$ 、 $0.1 \text{ M}/\ell$)と $0.2 \text{ M}/\ell$ のフェリシアン化カリウム溶液および $6 \text{ M}/\ell$ のアンモ

7

ニア水を調製する。これを容量2ℓのオーバーフロー装置付ステンレス製反応槽(予め1ℓの水を入れケミスターラーで攪拌し、(PHメーターの電極を浸しておく)に各々を60ml/min、10ml/minそしてアンモニア水を反応液のPHが約6.0~6.5になる様に調節する。各原料の供給を定量ポンプで行い反応を均一にする。オーバーフローしてくるスラリーのうち、反応スタートから1時間のもを除き、それ以後1時間経過した反応物を取り、これをろ過する。次いで、0.2M/ℓのフェリシアン化カリウム溶液を、酸化物含量の20倍以上用い充分に洗浄することにより、 SO_4^{2-} イオンを $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ でイオン交換する。このイオン交換物を水洗し、約80℃で24時間乾燥する。

化学組成ならびにX線回折結果は次の通りである。

化学組成

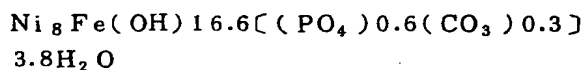


X線回折結果

$$d\text{\AA}=11.04, 5.21, 3.66$$

実施例 3

鉄の加水分解を抑える程度に濃硝酸を加えた硫酸第2鉄と硝酸ニッケルとの混液($\text{Fe}^{3+}=0.2\text{M}/\ell$ $\text{Ni}^{2+}=0.8\text{M}/\ell$)および磷酸ナトリウムの0.2M/ℓ溶液とを4M/ℓの水酸化ナトリウムと共に容量2ℓのステンレス製オーバーフロー装置付反応槽に定量ポンプで供給する。それぞれ40ml/min、20ml/minの流量、そして反応液のPHが10.0~10.5を保つ様に水酸化ナトリウムの流量を制御する。反応はケミスターラーによる充分な攪拌下に行う。オーバーフローしてきた反応生成物の懸濁液を90℃に加温して1時間保つ。これをろ過水洗して乾燥する。化学組成およびX線回折結果は次の通りである。



$$d\text{\AA}=7.82, 3.90, 2.61$$

実施例 4

三塩化アンチモン0.04Mを200mlの水に加えて攪拌すると加水分解してPHが0以下になり $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ができる。次に、0.2Mの硝酸ストロンチウムを300mlのイオン交換水に溶かし、続いて、窒素ガスを通じながら水酸化ナトリウム

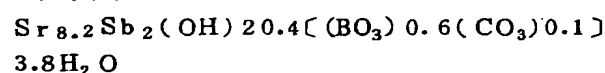
8

の4M/ℓ溶液を加え水酸化ストロンチウムに変える。以上2つの水酸化物を0.06Mのホウ酸と共に1ℓ容のオートクレーブに入れ、この溶液のPHを13.5~14にして加温する。

オートクレーブの雰囲気窒素ガスにして行う。250℃、150気圧で12時間水熱処理を行い、その後室温まで冷却後ろ過し、イオン交換水で充分に洗浄する。これを80℃で24時間乾燥する。

化学組成ならびにX線回折結果は次の通りである。

化学組成



X線回折結果

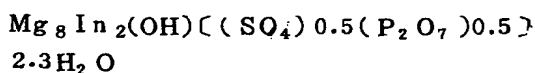
$$d\text{\AA}=7.85, 3.92, 2.62$$

実施例 5

塩化インジウムと硫酸マグネシウムの混合溶液(それぞれ0.05M/ℓ、0.2M/ℓ)300mlと0.2M/ℓのピロリン酸ナトリウム溶液300mlおよび2M/ℓの水酸化カリウムとを3つのビュレットから1ℓ容ビーカーに充分な攪拌下に約30分で滴下する。反応液のPHが終始10~11になる様にPHメーターの指示値をもとに水酸化カリウムの滴下量を調節する。得られた懸濁液を70℃まで加温し攪拌しながら約1時間この状態を維持する。次にこの物を減圧ろ過、水洗し、約80℃で12時間乾燥する。

生成物の化学組成ならびにX線回折結果は次の通りである。

化学組成



X線回折結果

$$d\text{\AA}=8.04, 4.04, 2.72, 7.75, 3.91, 2.66$$

実施例 6

硝酸クロムの0.04Mと塩化カルシウムの0.3Mとを300mlの脱炭酸したイオン交換水に、濃塩酸5mlと共に溶かす。1ℓ容4つ口フラスコ(1つの口からPHメーターのガラス電極と比較電極を挿入し、他の口から窒素ガスを吹き込む。)に予め150mlの水を入れ、これに0.045Mのホウ酸を溶かし、次いでこれに脱炭酸した水酸化ナトリウムの3M/ℓ溶液を滴下し、ホウ酸水の

9

PHを13.0~13.5にする。マグネチックスターラーで攪拌しながらビュレットからクロムとカルシウムの混液と3M/lの水酸化ナトリウムを滴下し、反応液のPHが13.0~13.5にある様に両者の供給を調節する。得られた懸濁液を取り出し、減圧ろ過、水洗する。脱水物を約80℃で24時間乾燥する。

化学組成およびX線回折結果は次の通りである。

化学組成

$\text{Ca}_{13}\text{Cr}_2(\text{OH})_{28.2}[(\text{BO}_3)_{1.2}(\text{CO}_3)_{0.1}]4.1\text{H}_2\text{O}$

X線回折結果

$d\text{Å} = 8.11, 4.00, 2.51$

実施例7

塩化イットリウムの0.02Mと硫酸ニッケルの0.07Mの混合水溶液200mlと、ヒ酸の0.015Mの100ml溶液および5M/lの水酸化ナトリウムとを3本のビュレットから1l容ビーカー(予め200mlの水を入れ、70℃に保温されて、マグネチックスターラーで攪拌し、PHメーターの電極が浸してある。)に、反応液のPHが13~13.5、温度が70℃になる様に保つて滴下する。滴下を終えて、更に5M/lの水酸化ナトリウム20mlを加え、70℃で1時間熟成する。これを1l容のオートクレーブに水を加えて700mlにして、250℃、150気圧で3時間水熱処理する。常温まで冷却後、ろ過、水洗乾燥する。

化学組成ならびにX線回折結果は次の通りである。

化学組成

$\text{Ni}_7\text{Y}_2(\text{OH})_{17.6}(\text{ASO}_4)_{0.8} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$

X線回折結果

$d\text{Å} = 8.34, 4.17, 2.79$

実施例8

三塩化チタンと塩化マンガン溶液($\text{Ti}^{3+} = 0.1\text{M}$ $\text{Mn}^{2+} = 0.3\text{M}$) 300mlとフェロシアン化カリウム溶液($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 0.05\text{M}$) 200mlとを、2M/lの水酸化カリウムと共に実施例6と同じ装置、要領で反応させる。反応液のPHを7.5~8.0に維持する。滴下が終われば直ちに懸濁液を取り出し、減圧ろ過水洗後適量のアセテントで洗浄する。このアセテント処理を行うことにより乾燥時間を短縮して80℃で5時間行う。

10

化学組成ならびにX線回折結果は次の通りである。

化学組成

$\text{Mn}_6\text{Ti}_2(\text{OH})_{16}\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.4}\text{Cl}_{0.4}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

X線回折結果

$d\text{Å} = 11.04, 5.53, 3.70$

実施例6

イオン交換水300mlに濃硝酸5mlを加え、これに硝酸クロムと硝酸鉛を各々0.1M、0.2M溶かす。

また、ナトリウムの0.04Mを200mlの水に溶かす。これを2M/lの水酸化ナトリウムと共に3本のビュレットから1l容ビーカー(予め200mlの水を入れ、PHメーターの電極を浸し、マグネチックスターラーで攪拌している。)に反応液のPHを7.5~8.0に維持しながら滴下する。滴下を終え最終状態の反応液のPHが7.5~8.0にある様にする。得られた懸濁液を減圧、ろ過、水洗し、60℃で24時間乾燥する。

化学組成ならびにX線回折結果は次の通りである。

化学組成

$\text{Pb}_4\text{Cr}_2(\text{OH})_{12.5}\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.4}\text{Cl}_{0.3}\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

X線回折結果

$d\text{Å} = 7.90, 3.95, 2.67$

実施例10

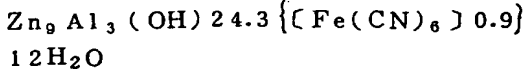
塩化アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液(各30濃度0.2M/l、0.6M/l)とフェリシアン化カリウムの0.2M/l水溶液および2M/lの水酸化ナトリウムとを実施例2と同じ反応装置を使って、各々40ml/min、25ml/minで反応液のPHを7.0~7.5に保つて連続的に反応させる。得られたスラリーをろ過水洗して、約80℃で乾燥する。更にこれを真空に引きながら150℃で1時間乾燥する。60℃で24時間乾燥した物が常温で10.4ml/gの炭酸ガス吸着量を示すに対し、この真空処理物は、約48ml/gの高い吸着量を示す。

また、この物は、酸素を0.8ml/g、窒素を2.0ml/g吸着する。そこで、この物をガスクロマトグラフの担体に使って、空気を通すと酸素と窒素が分離した。

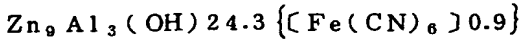
11

化学組成

60℃で24時間乾燥品



150℃で1時間真空乾燥品



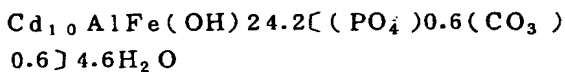
X線回折結果

d Å = 11.20, 5.60, 3.70

実施例11

塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸カドミウムの混合溶液 ($\text{Al}^{3+} = 0.05 \text{ M/l}$ 、 $\text{Fe}^{2+} = 0.05 \text{ M/l}$ 、 $\text{Cd}^{2+} = 0.5 \text{ M/l}$) と、リン酸水素アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0.2 M/l)) および水酸化ナトリウム (2 M/l) の各溶液を定量ポンプを使つて容量2 l のオーバーフロー装置付ステンレス製反応槽 (予め1 l の水を入れ、PHメーターの電極を浸し、ケミスターラーで攪拌してある。槽内の温度は50℃±2℃に制御する。) にそれぞれ40 ml/min、24 ml/min、約26 ml/min の各流速で供給し、水酸化ナトリウムの流量を制御して反応液のPHを12.5〜13.0に維持する。連続的にオーバーフローして得られる懸濁液を減圧ろ過、水洗し、100℃で24時間乾燥する。

化学組成



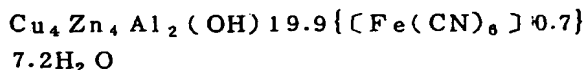
X線回折結果

d Å = 7.75, 3.81, 2.94

実施例12

アルミン酸ソーダの0.05 Mの200 ml 溶液、硝酸銅、硝酸亜鉛の0.2 Mの300 ml 溶液、0.03 Mのフェリシアン化カリウムの200 ml 溶液、および0.2 M/l の水酸化カルシウムの滴下量を制御する。アルミン酸ソーダと硝酸銅、硝酸亜鉛の溶液を完全に供給し、反応を終えた時の反応液のPHがやはり7.5〜8.5にある様にする。得られた懸濁液を減圧ろ過し、次いで500 ml の水で洗浄する。これを60℃で24時間乾燥する。

化学組成



X線回折結果

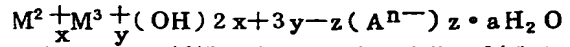
d Å = 9.60, 4.81, 3.20 フェリシアンイオ

12

ンに成る回折

⑤特許請求の範囲

1 1) 一般式



5 で表わされる新規な複合金属水酸化物を製造するに際し、

(ここに M^{2+} は、Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt, Pb のイオンの1種又は2種以上を、

M^{3+} は、Tf, Cr, Mn, Sb, Bi, Au

もしくは周期律表の第Ⅲ族(但しBを除く)、第Ⅳ族金属のイオンの1種または2種以上を、

A^{n-} は3価無機陰イオン A^{3-} もしくは4価無機陰イオン A^{4-} またはこれらの複合イオンあるいはこれらと2価無機陰イオン A^{2-} もしくは1価無機陰イオン A^{-} の複合イオンを、表わす。

そしてX, Y, Zおよびaはそれぞれ次の条件を満足する。

$$8 > \frac{x}{y} > \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2} > \frac{z}{x+y} > 0, \quad a > 0$$

25 ここにzは A^{-} 、 A^{2-} 、 A^{3-} 及び A^{4-} の合計当量である。)

(i) 2価陽イオン M^{2+} の化合物の1種または2種以上

(ii) 3価陽イオン M^{3+} の化合物の1種または2種以上

(iii) 3価無機陰イオン A^{3-} の化合物、もしくは4価無機陰イオン A^{4-} の化合物またはこれらの混合物あるいはこれらと2価もしくは1価の無機陰イオン A^{2-} 、 A^{-} の化合物 (M^{2+} 、 M^{3+} の対イオンを含む) との混合物および

(iv) OH^{-} を生成し得る化合物を水の存在下で

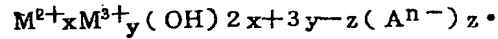
$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4} \text{ となるように反応せしめること}$$

とを特徴とする前記一般式を有する新規複合金属水酸化物の製造法。

2 特許請求の範囲第1項の方法において2価陽イオン M^{2+} の化合物、3価陽イオン M^{3+} の化

13

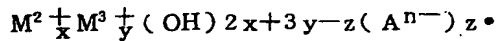
合物のいずれか一方または、両者が難溶性である場合、これらのスラリーと、陰イオン化合物溶液および OH^- を生成し得る化合物とを攪拌下に、 $60 \sim 350^\circ\text{C}$ で数時間加熱反応させることを特徴とする一般式



(ただし、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} 、 x 、 y 、 z 、 a は特許請求の範囲第1項における、それらと同じ意味を表わす。)

で表わされる新規複合金属水酸化物の製造法。

- 3 特許請求の範囲第1項の方法によりえられた生成物または特許請求の範囲第1項の方法を、約 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 、 300 atm 以下の高温高圧下で充分な攪拌のもとに行うことを特徴とする一般式

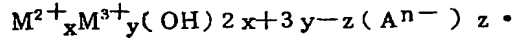


(ただし、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} 、 x 、 y 、 z 、 a は特許請求の範囲第1項のそれらと同じ意味を表わす。)

で表わされる新規複合金属水酸化物の製造法。

- 4 特許請求の範囲第1項の方法によりえられた生成物をその中に含まれる陰イオンと同種または異種の陰イオンの化合物を用いて水の存在下でイオン交換せしめることを特徴とする一般式

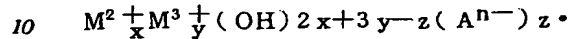
14



(ただし、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} 、 x 、 y 、 z 、 a は特許請求の範囲第1項のそれらと同じ意味を表わす。)

で表わされる新規複合金属水酸化物の製造法。

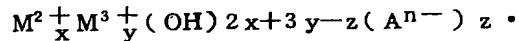
- 5 特許請求の範囲第1項の方法において反応を不活性ガス雰囲気中にて行うことを特徴とする一般式



(ただし、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} 、 x 、 y 、 z 、 a は特許請求の範囲第1項のそれらと同じ意味を表わす。)

で表わされる新規複合金属水酸化物の製造法。

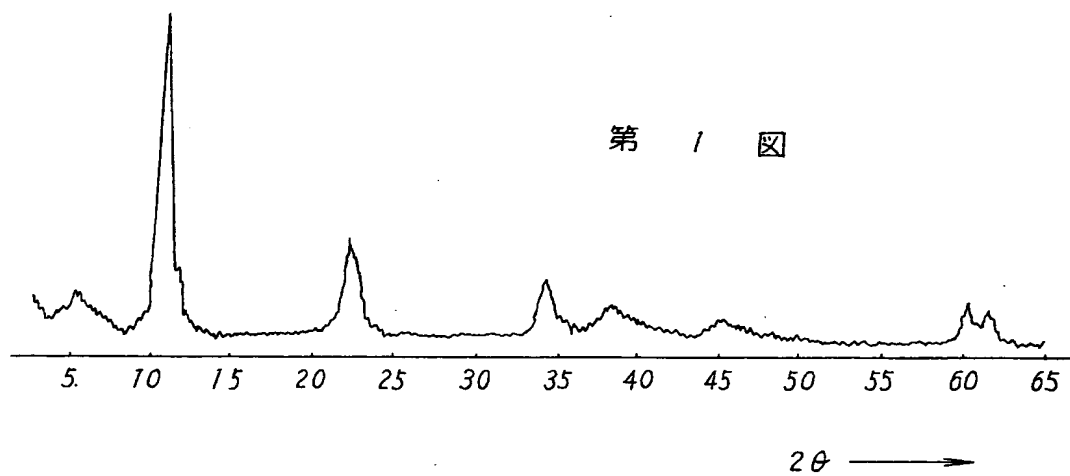
- 6 特許請求の範囲第1項の方法により得られた生成物を約 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲で加熱し層間結晶水の一部もしくは全部を離脱せしめることを特徴とする一般式



(ただし、 a' は $a > a'$ もしくは0を表わし、他の記号は特許請求の範囲第1項におけるそれらと同じ意味を表わす。)

で表わされる新規複合金属水酸化物の製造法。

第 1 図



第 2 図

